

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-242035

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)12月2日
B 29 C 55/02		7425-4F	
C 08 J 5/18	CES	7446-4F	
9/28	CES	7248-4F	
// B 29 K 23:00		4F	
105:04		4F	審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエチレン微多孔膜およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-83872

⑰ 出 願 昭59(1984)4月27日

⑱ 発 明 者	河 野 公 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑱ 発 明 者	森 省 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑱ 発 明 者	宮 坂 健 司	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑱ 発 明 者	田 淵 丈 一	埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
⑲ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 内 田 明	外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエチレン微多孔膜およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 重量平均分子量が  $5 \times 10^5$  以上のポリエチレンからなり、厚さが  $10 \mu m$  以下、破断強度が  $200 kg/cm^2$  以上、空孔率が30%以上であるポリエチレン微多孔膜。
- (2) 重量平均分子量が  $5 \times 10^5$  以上のポリエチレンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、該ゲル状シート中の溶媒量を10～80重量%に脱溶媒処理し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することからなる厚さが  $10 \mu m$  以下、破断強度が  $200 kg/cm^2$  以上、空孔率が30%以上であるポリエチレン微多孔膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、極薄および高強度の超高分子量ポリエチレン微多孔膜およびその製造方法に関するものである。

多孔性物は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料の各種用途に用いられているが、最近、機器の小型軽量化および性能向上をはかるために、より薄く強度の大きいものが要求されている。

従来、ポリオレフィン多孔性物の製造方法としては、例えば異種ポリマーまたは微粉体からなる成形剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせ多孔化する延伸法などがある。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満のポリオレフィンが用いられているため延伸による極薄膜化およびその高強度化には限界があつた。また、フィルムの高強度および高弾性が期待される超高分子量ポリオレフィンは、通常の分子量を有するポリオレフィ

ンに比べて分子鎖のからみが著しくフィルムへの延伸加工が不良であつた。この加工性を改良するものとして、例えば超高分子量のポリエチレンを非揮発性溶剤に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶剤を含むゲルまたはゲルを揮発性溶剤で抽出した後、加熱延伸する方法（特開昭58-5228号公報）が知られている。しかしながら、非揮発性溶剤で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸すると高配向の延伸ができず網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さくまた形成される孔径が大きくなるという欠点がある。一方、非揮発性溶剤を揮発性溶剤で抽出した後乾燥したゲルは網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にたわみが発生し易く、また収縮緻密化により高倍率の延伸ができないという欠点がある。

本発明は、従来知られているポリエチレン微多孔性膜およびその製造方法におけるこのよう

な欠点を改良する目的でなされたものであつて、本発明のポリエチレン微多孔膜およびその製造方法は、(1)重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンからなり、厚さが $10 \mu m$ 以下、破断強度が $200 kg/cm^2$ 以上、空孔率が30%以上であるポリエチレン微多孔膜、および(2)重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、該ゲル状シート中の溶媒量を10~80重量%に脱溶媒処理し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することからなる厚さが $10 \mu m$ 以下、破断強度が $200 kg/cm^2$ 以上、空孔率が30%以上であるポリエチレン微多孔膜の製造方法である。

次に、本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。

本発明において用いられるポリエチレンは、超高分子量の結晶性ポリエチレンであつて、エチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であつて

もよいが、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上であることが必要で、特に $1 \times 10^6$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満のポリエチレンでは、本発明の方法においても僅薄で高強度の微多孔膜が得られない。

本発明において原料となるポリエチレン溶液は、上記の重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンを溶媒中で加熱溶解して調製する。この溶媒としては、該ポリエチレンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、残留溶媒量が安定なゲル状シートを得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、該ポリエチレンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用される溶媒により異なるが一般には $140 \sim 250^\circ C$ の範囲である。また、ポリエチレン溶液の濃度は

1~10重量%が好ましい。なお、加熱溶解にあつてはポリエチレンの酸化劣化を防止するために酸化防止剤を添加することが好ましい。

次に、このポリエチレン加熱溶液を適宜選択されたダイスからシート状に押出し、あるいは支持体上に流延し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましく $15 \sim 25^\circ C$ の温度に少くとも $50^\circ C$ /分の速度で冷却してゲル状化する。ゲル状シートの厚さは通常 $0.1 \sim 5 mm$ 程度に成形される。このゲル状シートは、ポリエチレン溶解時の溶媒で膨潤されたもので脱溶媒処理が必要である。

脱溶媒処理は、ゲル状シートを易揮発性溶剤に浸漬し抽出して乾燥する方法、圧縮する方法、加熱する方法またはこれらの組合せによる方法などがあげられるが、ゲル状シートの構造を著しく変化させることなく溶媒を除去できる易揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この易揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、などの炭化水素、塩化メチレン、四塩化

炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類などがあげられる。これらの溶剤はポリエチレンの溶解に用いた溶媒により適宜選択し、単独もしくは混合して用いられる。

また、ゲル状シート中の脱溶媒量は、ゲル状シート中の溶媒量を10～80重量%、好ましくは40～80重量%にすることが必要である。ゲル状シート中の溶媒量が10重量%未満ではゲル状シート中の網状組織が減少して緻密化が進み過ぎて高倍率の延伸ができず極薄高強度の膜が得られない。一方、溶媒量が80重量%を超えるとゲル状シートは高度に膨潤されるために延伸において破断が起きやすく得られる微多孔膜の強度が小さく平均孔径も大きくなるために好ましくない。なお、ゲル状シート中の溶媒量は、ゲル状シートに対する易揮発性抽出溶剤の接触量や圧縮時の圧力などによつて調節する

ことができる。

また、ゲル状シート of 易揮発性溶剤による脱溶媒処理では、ゲル状シート中に置換された易揮発性溶剤の蒸発に伴ないゲル状シートが3軸方向への収縮やたわみを生ずるために、これを防止し、均一で高倍率の延伸を可能とする平滑で二軸(縦、横)方向に収縮の小さい原反を得るため、ゲル状シートを厚さ方向に選択的に収縮することが好ましい。その収縮率は、厚さ方向に50%以上、好ましくは70%以上で、また2軸方向には20%以下であることが好ましい。ゲル状シートの厚さ方向への選択的な収縮は、例えばゲル化シートを平滑な支持体へ密着、2軸方向からの把持あるいは多孔質板で挟むなどの状態で易揮発性溶剤を蒸発させる方法があげられる。

延伸は、脱溶媒処理されたゲル状シートの原反を加熱し、通常のテンター法、ロール法延伸法もしくはこれらの方法の組合せによつて所定の倍率で2軸延伸する。2軸延伸は、同時また

は逐次のどちらであつてもよい。

加熱温度は、原反のポリエチレン結晶分散温度から結晶融点までの範囲が好ましい。具体的には90～140℃の範囲で、さらには110～130℃の範囲が好ましい。加熱温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で延伸において破断し易く高倍率の延伸ができない。一方結晶融点を超える場合には、樹脂の過度の溶媒により延伸ができない。

また、延伸倍率は、原反の厚さによつて異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは5倍以上、面倍率で10倍以上、好ましくは25倍以上である。面倍率が10倍未満では高強度で空孔率の大きい薄膜が得られないために好ましくない。

延伸後の微多孔膜は、前記の易揮発性溶剤に浸漬して残留する溶媒を抽出除去した後溶剤を蒸発して乾燥する。溶媒の抽出は、微多孔膜中の溶媒を1重量%未満に迄除去することが必要である。

本発明は、以上のように構成したもので、得られるポリエチレン微多孔膜は、厚さが10 $\mu$ m以下、破断強度が200 kg/cm<sup>2</sup>以上、空孔率が30%以上、平均孔径が0.1～4 $\mu$ mのものであり、従来の方法では得ることのできなかつた極薄高強度の微多孔を有するものである。本発明のポリエチレン微多孔膜は、その極薄高強度の微多孔性により各種の用途、例えば電池セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜などに好適で、その小型軽量化や性能向上をはかれるものである。

以下に、本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

- (1) フィルムの厚さ：断面面を走査型電子顕微鏡により測定。
- (2) 破断強度：ASTM D882準拠。
- (3) 破断伸度：ASTM D882準拠。
- (5) 空孔率、平均孔径：水銀ポロシメーターにより測定。

(6) 引張弾性率: ASTM D882準拠。

#### 実施例 1

重量平均分子量( $\bar{M}_w$ ) $2 \times 10^6$ のポリエチレン4.0重量部を含む流動パラフィン(64 cst/40℃)混合液100重量部に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.125重量部とテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.25重量部との酸化防止剤を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃迄加熱して90分間攪拌して均一な溶液を得た。

この溶液を加熱した金型に充填し、15℃迄急冷して厚さ2mmのゲル状シートを成形した。このゲル状シートを塩化メチレン250mL中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流動パラフィン量が62.2重量部、厚さ方向への収縮率が81.2%の原反シートを得た。

得られた原反シートを9×9cmに切断し、2

軸延伸機にセットし、温度125℃、速度30cm/分、倍率10×10の条件で同時2軸延伸を行つた。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に示した。

#### 実施例 2~6

実施例1において成形したゲル状シートを表-1に示す各条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。

#### 実施例 7

実施例1において、厚さ1mmの成形金型を用いて厚さ1mmのゲル状シートを成形した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に併記した。

#### 実施例 8, 9

実施例1において成形したゲル状シートをロール延して流動パラフィンを部分的に除去した後、さらに塩化メチレンに浸漬して脱溶媒処

理を行い、表-1の条件で延伸した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に併記した。

#### 実施例 10

実施例1において、ポリエチレン溶液の濃度を2.0重量部とし、表-1の条件で製膜を行つた以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に併記した。

#### 実施例 11, 12

実施例1において成形したゲル状シートを表-1に示す各条件で逐時延伸した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に併記した。

#### 比較例 1, 2

実施例1において成形したゲル状シート中の流動パラフィンを、それぞれ81重量部および87.0重量部とし、表-1の条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に併記した。

#### 比較例 3

実施例1において用いた超高分子量ポリエチレンに代り、通常分子量( $\bar{M}_w$ ) $1.35 \times 10^4$ のポリエチレンの濃度1.6重量部流動パラフィン溶液を用いて実施例1と同様にゲル状シートを成形し、表-1に示す条件で製膜を行つたが、高倍率の延伸では破膜するため極薄微多孔膜を得ることができなかった。

表 - 1

	製 膜 条 件				ポリエチレン微多孔膜の特性					
	ゲル状シート 中の溶媒量 (重量%)	ゲル状シート の厚さ方向 収縮率 (%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (縦×横)	フィルム厚 さ (μm)	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸度 (%)	空 孔 率 (%)	平均孔径 (μm)
実施例 1	62.2	81.2	125	10×10	2.4	3970	1880	54.7	78.0	2.5
2	20.3	94.5	130	5×5	5.6	318	234	56.6	32.2	0.26
3	67.2	84.5	130	7×7	4.0	552	331	50.1	40.4	1.0
4	67.2	84.5	130	9×9	2.4	552	256	30.4	50.8	1.5
5	78.0	80.0	120	10×10	1.6	6340	2030	35.3	81.2	0.46
6	68.0	85.0	130	10×10	0.6	705	312	48.2	52.8	3.0
7	62.2	81.2	120	10×10	1.2	1680	1370	53.0	75.0	1.8
8	46.3	89.2	130	10×10	0.8	1800	1200	31.7	64.6	1.8
9	40.5	90.1	130	10×10	0.7	2040	1060	30.0	60.2	2.5
10	59.0	85.0	120	10×10	1.0	1940	1350	64.4	68.0	2.0
11	42.5	88.1	130	10×5	3.8	縦 630 横 580	縦 350 横 280	縦 315 横 405	42.7	0.22
12	62.2	81.2	125	10×10	2.0	縦 4790 横 3220	縦 1970 横 1360	縦 41.7 横 48.0	77.8	1.2
比較例 1	8.1	95.6	130	5×5 (破膜)	—	—	—	—	—	—
2	87.0	80.0	130	10×10	1.0	106	75	85.0	58.1	5.0
3	47.4	82.5	130	5×5 (破膜)	—	—	—	—	—	—

## 手 続 補 正 書

昭和59年12月19日

特許庁長官 志 賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第 83872号

## 2. 発明の名称

ポリエチレン微多孔膜およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号

氏 名 東 亜 燃 料 工 業 株 式 有 限 公 司  
氏 名 株

## 4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話 (504) 1894 番

氏 名 弁護士 (7179) 内 川 明

(ほか1名)

## 5. 補正命令の日付 自発補正

## 6. 補正により増加する発明の数

ナシ 59.12.19

## 7. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 8. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁第10行目の「ポリオレフィン相」を「ポリオレフィン」と訂正する。
- (2) 同第3頁第6～7行目の「ゲルを揮発性溶剤で抽出した後、」を「溶剤を揮発性溶剤で抽出た乾燥ゲルを」と訂正する。
- (3) 同第3頁第9行目の「多孔性組織」を「多孔性網状組織」と訂正する。
- (4) 同第4頁第4行目の「厚さが10μm以下」を「厚さが0.1～10μm、好ましくは0.3～6μm」と訂正する。
- (5) 同第4頁第5～6行目の「空孔率が30%以上」を「空孔率が30～95%、好ましくは50～90%」と訂正する。
- (6) 同第4頁第11～12行目の「厚さが10μm以下」を「厚さが0.1～10μm、好ましくは0.3～6μm」と訂正する。
- (7) 同第4頁第12～13行目の「空孔率が

## 手 続 補 正 書

昭和60年6月18日

特許庁長官 志賀 学 殿

- 30%以上」を「空孔率が30~95%、好ましくは50~90%」と訂正する。
- (8) 同第5頁第1行目の「 $5 \times 10^5$ 以上」を「 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 」と訂正する。
- (9) 同第5頁第2行目の「 $1 \times 10^6$ 以上」を「 $1 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ 」と訂正する。
- (10) 同第6頁第7行目の「好ましく」の次に「は」を挿入する。
- (11) 同第7頁第8行目の「ゲル状シート中」を「ゲル状シートから」と訂正する。
- (12) 同第7頁第16行目の「に延伸において」を「高配向の延伸ができず」と訂正する。
- (13) 同第9頁第9行目の「溶媒」を「溶融」と訂正する。
- (14) 同第10頁第2~3行目の「 $10 \mu m$ 以下」を「 $0.1 \sim 10 \mu m$ 」と訂正する。
- (15) 同第10頁第4行目の「30%以上」を「30~95%」と訂正する。

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第83872号

## 2. 発明の名称 ポリエチレン微多孔膜およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号

氏 名 トウアケンリョクツウギョウ  
氏 名 東亜燃料工業株式会社

## 4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話 (504) 1894番

氏 名 佐理士 (7179) 内 田 明

(ほか1名)

## 5. 補正命令の日付 自発補正

## 6. 補正により増加する発明の数 なし



## 7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 8. 補正の内容

- (1) 明細書第7頁第12行目の「減少」を「縮少」と訂正する。
- (2) 同第10頁第3行目の「 $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上」の次に「水銀ボロシメーターにより測定した」を挿入する。
- (3) 同第10頁第4行目の「 $0.1 \sim 4 \mu m$ 」の次に「、粒子透過法により測定した貫通孔径が $0.001 \sim 0.5 \mu m$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.1 \mu m$ 」を挿入する。
- (4) 同第11頁第1行目と第2行目の間に次の文章を挿入する。

「(7)平均貫通孔径(粒子透過法):

大きさの均一な径が既知のポリスチレンラテックス微粒子の水分散液を用いて圧力 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で膜透過試験を行い、溶液への微粒子の漏れを検査することにより孔径を求めた。溶液の検査は、微粒子を捕捉できるチェツ

ク用膜で溶液を再通過し、この膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、微粒子の漏れを判定した。

ポリスチレンラテックス微粒子が透過し得ないほど微細な貫通孔の孔径は、分子量既知の水溶性線状高分子デキストランおよびポリエチレングリコールの0.3重量%水溶液を用いて圧力 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で膜透過試験を行い、50%の透過率を示す分子量の値から換算した。

すなわち、溶液状態にある線状高分子は球状の糸まり状でその直径 $d$ は分子量の両末端2乗平均距離 $\langle r^2 \rangle$ に対して、近似的に $(d/2)^2 = \langle r^2 \rangle$ の関係にあると考えてよい。

高分子溶液における粘性と分子量の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta]M = 2.1 \times 10^{21} \langle r^2 \rangle^{\frac{3}{2}}$$

が成立するので固有粘度 $[\eta]$ の測定値と公

称分子重 $M$ から $d$ を算出することができる。

(5) 同第15頁の表-1を次の通りに訂正する。

	製 造 条 件				ポリエチレン多孔膜の特性							
	ゲル状シート中の 溶媒量 (重量%)	ゲル状シートの 厚さ方向収縮率 (%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (縦×横)	フィルム厚さ (μm)	引張弾性率 (kg/㎡)	破断強度 (kg/㎡)	破断伸び (%)	空孔率 (%)	平均孔径 (μm)	平均貫通孔径 (μm)	
実施例 1	62.2	81.2	125	10×10	2.4	3970	1880	54.7	78.0	2.5	0.010	
2	20.5	94.5	130	5×5	5.6	318	234	56.6	32.2	0.26	0.029	
3	67.2	84.5	130	7×7	4.0	552	331	50.1	40.4	1.0	0.085	
4	67.2	84.5	130	9×9	2.4	552	256	30.4	50.8	1.5	0.085	
5	78.0	80.0	120	10×10	1.6	6340	2030	35.3	81.2	0.46	0.009	
6	68.0	85.0	130	10×10	0.6	705	512	48.2	52.8	3.0	0.038	
7	62.2	81.2	120	10×10	1.2	1680	1370	53.0	75.0	1.8	0.010	
8	46.3	89.2	130	10×10	0.8	1800	1200	31.7	64.6	1.8	0.008	
9	40.5	90.1	130	10×10	0.7	2040	1060	30.0	60.2	2.5	0.009	
10	59.0	85.0	120	10×10	1.0	1940	1350	64.4	68.0	2.0	0.010	
11	42.5	88.1	130	10×5	3.8	縦 630 横 580	縦 350 横 280	縦 515 横 405	42.7	0.22	0.085	
12	62.2	81.2	125	10×10	2.0	縦 4790 横 3220	縦 1970 横 1360	縦 417 横 480	77.8	1.2	0.010	
比較例 1	8.1	95.6	130	5×5 (破膜)	—	—	—	—	—	—	—	
2	87.0	80.0	130	10×10	1.0	106	75	85.0	58.1	5.0	加圧により破膜	
3	47.1	82.5	130	5×5 (破膜)	—	—	—	—	—	—	—	